秩序形成の熱力学

東邦大 薬　高山光男

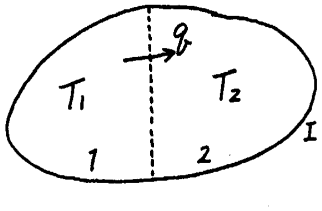
平衡状態から遠く離れたところで生じる巨視的秩序形成を現象論的に説明することは、最近の熱力学（非線形非平衡熱力学）の重要な課題になっている。巨視的秩序の例としては雪の結晶、液晶、対流パターン、反応拡散パターンなどの他に植物や動物の形態も含めることができる。しかしながら、熱力学は今のところ近平衡系の記述だけにしか成功しておらず、わずかにプリゴジンのグループ[1]や沢田[2]などが非線形熱力学の入口に立っているにすぎない。

ところで古典熱力学は破壊の理論であると言われることがあり、これは主に第二法則に由来するものである。線形熱力学でも重要な役割りを果たす量はエントロピー生成速度であるが、線形領域における系の秩序化に目を向けるとエントロピー流れ d_eS に注意しなければならない。基本的な式

$$\frac{dS}{dt} = \frac{d_iS}{dt} + \frac{d_eS}{dt} \qquad (1)$$

において、エントロピー減少速度が現われるのは流れ項だけであるから。線形領域においては流れ項だけが系の秩序化（エントロピーの減少）に寄与しているのである。単純な例を二つ挙げておく。

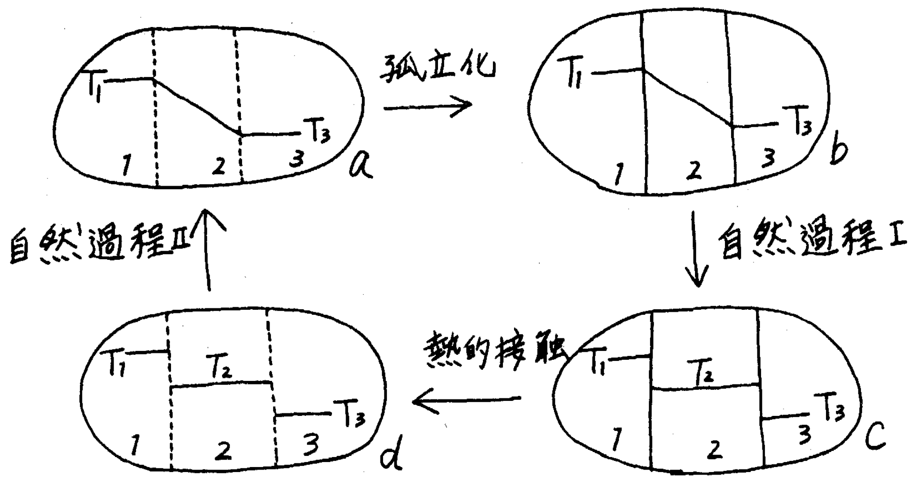
例1. 熱量の減少する場合



$$\left.\begin{array}{l} \dfrac{d_iS_I}{dt} = \left(\dfrac{d_eS_1}{dt} + \dfrac{d_eS_2}{dt}\right)_I \geq 0 \\[2ex] \dfrac{d_eS_1}{dt} < 0, \quad \dfrac{d_eS_2}{dt} > 0 \end{array}\right\} \qquad (2)$$

$T_1 > T_2$ の場合、全系 I のエントロピー生成は正値をもつが、閉鎖系であるところの部分系 1 のエントロピーは熱量の減少によって減少する。但し、全系 I で全熱量は保存している。

例2. 熱量一定の場合



系 a と b では 部分系2に温度勾配が生じているが、m 個の局所平衡系に空間分割すると そのエントロピーは

$$S_2 = \sum_{j=1}^{m} \frac{Q_j}{T_j} \tag{3}$$

のように表わすことができるだろう。但し、非平衡定常系では これは定常エントロピー と呼ぶべきである[3]。 系 a を孤立化することにより、部分系2のエントロピー は エントロピー生成過程によって増大する。

$$\frac{d_i S_2}{dt} = \sum_{j=1}^{m} \frac{d_e S_j}{dt} > 0 \quad (\text{自然過程I}) \tag{4}$$

次には、$T_1 > T_3$ の温度を固定したままで 再び部分系1, 2, 3を熱的接触させれば、部分系2の熱量を一定にしたままで温度勾配を形成させることによって 自然過程として エントロピーを減少させることができるだろう。

$$\frac{d_e S_2}{dt} < 0 \quad (\text{自然過程II}) \tag{5}$$

部分系2には 再び 定常エントロピー が 現われる。

以上の議論は 狭義の熱力学系の秩序化の機構を述べたものであるが、次には 対流系の巨視的記述を試みる。

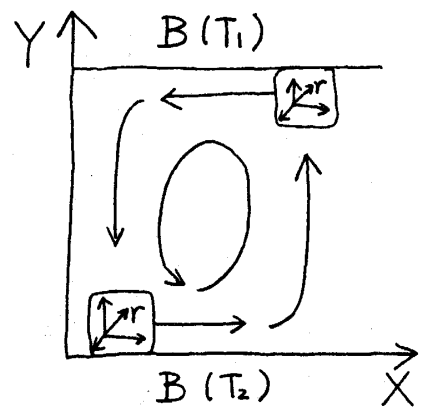
巨視的秩序状態の典型である対流系に対して熱力学的方法を適用できるかどうかはこれからの研究に待たなければならないが、線形熱力学が局所化された平衡状態量を導入して発展してきたように、非線形熱力学では局所化された非平衡状態量（熱力学的力 X_α，流れ J_α，局所エントロピー生成速度 σ_α）を場の量として導入しようというのが我々の方法である。[4,5]
示強量としての平衡状態量を一般に ϕ で表わすと、これは非平衡系内の位置 r と時刻 t の関数として次のように記述される。

$$\phi = \phi(r, t) \tag{6}$$

このアナロジーとして、対流系では温度勾配をもつ小さな線形系が循環運動しながら位置によって異なる境界条件（熱浴）のために非平衡の程度（温度勾配やフーリエの熱流など）を変えてゆくと考え、新しい場の量

$$X_\alpha = X_\alpha(R, t), \quad J_\alpha = J_\alpha(R, t), \quad \sigma_\alpha = \sigma_\alpha(R, t) \tag{7}$$

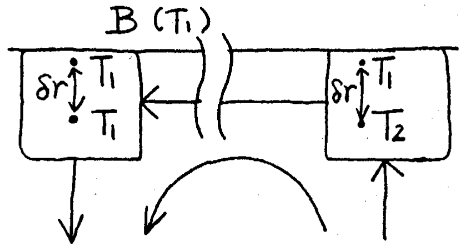
を導入した。ここで R は対流系内の位置を表わす。

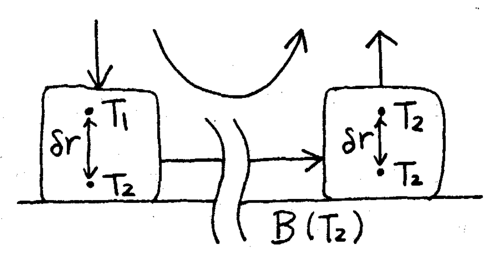


二つの熱浴 $B(T_1)$ と $B(T_2)$ とに囲まれて循環運動する一つの線形系に注目すると、その温度勾配 $\beta = -(\partial T/\partial r)$ の変化は、定常条件下で

$$\frac{d\beta}{dt} = \frac{dX}{dt}\left(\frac{\partial\beta}{\partial X}\right) + \frac{dY}{dt}\left(\frac{\partial\beta}{\partial Y}\right) \tag{8}$$

のように表わすことができる。一つの対流セルに注目して、四つの位置における温度分布を調べると以下に図示するようであろう。





対流速度をいつでも正値になるように決めておけば、温度勾配の空間的変化はそれぞれ次のような相反する符号をもつことがわかる。

$$\frac{\partial B}{\partial X}=\frac{\partial}{\partial X}\left(-\frac{\delta T}{\delta r}\right)<0,\qquad \frac{\partial B}{\partial Y}=\frac{\partial}{\partial Y}\left(-\frac{\delta T}{\delta r}\right)>0 \tag{9}$$

温度勾配はフーリエの熱流との結合によって局所エントロピー生成速度 σ を生じさせるので、定常条件下では σ の対流一周にわたる積分は

$$\left.\begin{aligned}&\oint d\sigma=\oint\left\{\frac{dX}{dt}\left(\frac{\partial\sigma}{\partial X}\right)+\frac{dY}{dt}\left(\frac{\partial\sigma}{\partial Y}\right)\right\}dt=0\\&\left(\frac{\partial\sigma}{\partial X}\right)<0,\quad\left(\frac{\partial\sigma}{\partial Y}\right)>0,\quad\frac{dX}{dt}>0,\quad\frac{dY}{dt}>0\end{aligned}\right\} \tag{10}$$

のような形式にまとめることができよう。局所エントロピー生成速度 σ は運動方向に沿って振動的様相を示しており、循環運動しながら σ の極小と極大とが交互に現われる。(10)式の中に現われている σ の変化に関する相反する二つの傾向は、対流セルの中に秩序化傾向と乱雑化傾向とが同時に存在することを表わしており、このような連結関係は形式上 (2)式と一致する。しかし、(2)式と(10)式は狭義の秩序化しか説明していない。

巨視的秩序形成の問題にとって重要なのは、連結現象によって生じる巨視的な不均質化(空間勾配の出現)である。その最も簡単なのが先に述べた例2の場合である。例2ではパターン形成のような興味ある現象は起こらないが、温度勾配が力学的に不安定な密度勾配をもたらす対流問題では、密度勾配の出現は流体力学的流れを生じさせる必要条件である。対流運動は温度勾配に対して流体の非線形的な応答である。我々が行なわなければならない基礎的な研究はそれ故、非線形流れを生じさせる必要条件である力が出現する連結関係を調べることである。熱力学が本来変化にとっての必要条件の理論であることを考えれば当然のことである。

参考文献

1) ニコリス, プリゴジン：小畠陽之助・相沢洋二 訳：散逸構造（岩波, 1980）48.

2) Y. Sawada : Prog. Theor. Phys., 66 (1981) 68.

3) 高山光男：物性研究 42-1 (1984) 1.

4) 高山光男：物性研究 41-6 (1984) 421.

5) 高山光男：物性研究 42-2 (1984) 145.